Über die

Einwirkung von Piperidin

auf

Dichloracetal und Methylenchlorid.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Karl Klose

aus

Emden.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinem Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sind die verschiedensten Radikale in die Imidgruppe des Piperidins eingeführt worden. Als einfachste Repräsentanten entstehen dadurch

1. die Alkylpiperidine.

Cahours und Ladenburg stellten verschiedene dar durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Piperidin.[1]

Methylpiperidin $C_5H_{10}.N.CH_3$ ist flüssig und siedet bei 107°.

Äthylpiperidin $C_5H_{10}.N.C_2H_5$ siedet bei 128°.

Propyl- und Isopropylpiperidin[2] entstehen durch die betreffenden Jodide aus Piperidin und sieden bei 149° resp. 150°. $C_5H_{10}.N.C_3HJ$.

2. Acidylpiperidine.

a) Derivate von Amiden.

Acetylpiperidin[3] $C_5H_{10}N.C_2H_3O$ entsteht durch Einwirkung des betreffenden Chlorids als eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Sp. 224°.

Formylpiperidin[4] $C_5H_{10}.N.CHO$ entsteht in folgender Weise:

---

[1]) Cahours, Ann. chim. phys. 3, 38, 76.
[2]) Ladenburg, B. 14, 1348.
[3]) Schotten, B. 15, 426.
[4]) Wallach und Lehmann, Ann. 257, 281.

alkalisch gemacht und wieder längere Zeit gekocht wurde, um auch gebildeten Ammoniak zu beseitigen. Nun wurde auf dem Wasserbade nach vorheriger genauer Neutralisation mit HCl eingedampft und der Rückstand einige Male mit Alkohol ausgekocht. Die Säure wurde in reinweissen, glänzenden Krystallen erhalten.

Piperidylalanin[1] $C_5H_{10}N.CH(CH_3)COOH$.

Wird α-Chlorpropionsäureester mit überschüssigem wasserfreien Piperidin im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so ist der Inhalt nach 24 Stunden fest und besteht aus langen starken Prismen. Aus dem Hydrochlorid wird die freie Base mit Ag_2O abgeschieden. Sie krystallisiert aus wässriger Lösung in Säulen und reagiert neutral.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + HN.C_5H_{10} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH-NC_5H_{10} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + HCl.$$

3. Alkoholreste

gaben, an Piperidin angelagert, die sogenannten Alkine.

Piperäthylalkin[2] $C_5H_{10}N.CH_2-CH_2OH$.

Durch Erwärmen von Piperidin mit Äthylenchlorhydrin CH_2Cl-CH_2OH auf 100° erhält man das salzsaure Salz der Base, welches in Wasser gelöst

---

[1]) Brühl, B. 9, 41.
[2]) Ladenburg, Ber. 14, 1877.

und durch Kali gefällt wird. Das Öl wird nach Zusatz von Äther abgehoben, diese Lösung über Kali getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand rektificiert. Die Base siedet bei 199°.

$$C_5H_{10}NH + CH_2Cl - CH_2OH =$$
$$C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.OH + HCl.$$

Piperpropylalkin $C_5H_{10}N.C_3H_6OH$

ist leicht aus Piperidin und Propylenchlorhydrin gewinnbar als eine bei 194° siedende Flüssigkeit.

4. Anlagerung von Aldehydresten.

Dieselbe führte bis jetzt zum Piperidoacetal.

Piperidoacetal[1] $C_5H_{10}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Zwei Mol. Piperidin wurden mit einem Mol. Monochloracetal am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis sich kein salzsaures Piperidin mehr bildet. Die abgesogene Base wurde rein erhalten durch Behandeln mit konzentrierter wässriger Ferrocyan-Kalilösung. Der Niederschlag damit wurde durch Ätzkali zersetzt. Die Base ist farblos und siedet bei 219—221° unzersetzt.

$$2\,C_5H_{10}NH + CH_2Cl - CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$NC_5H_{10} - CH_2 - CH(OC_2H_5)_2 + NH.C_5H_{10}.HCl.$$

5. Durch Binden eines Ketonrestes entstand das Piperidoaceton[2] $C_5H_{10}N.CH_2.CO - CH_3$.

Piperidin und Monochloraceton reagieren schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit und

---

[1]) Stoermer u. Burkert, B. 1895, II, 2016.
[2]) Stoermer u. Burkert, B. 1895 I, 1250.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es, die Einwirkung von Piperidin auf zwei an ein Kohlenstoffatom gebundene Chloratome zu studieren.

Experimenteller Teil.

Über die Einwirkung von Piperidin auf Dichloracetal.

Das Dipiperidoacetal.

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{cases} \\ | \\ CH\begin{cases} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5. \end{cases} \end{array}$$

Bei dem Monochloracetal erfolgt die Herausnahme des festgebundenen Chloratoms durch den Wasserstoff des sekundären Amins teilweise schon in der Kälte, vollständig durch Erhitzen am Rückflusskühler.

Im Gegensatz zu diesem wurden die beiden Cl-Atome des Dichloracetals erst bei höherer Temperatur, im Einschlussrohr, gegen den Piperidinrest ausgetauscht, eine Eigentümlichkeit, die vollkommen im Einklange steht mit der — gegenüber dem Piperidoacetal — um vieles stabileren Natur des Reaktionsproduktes.

Vier Moleküle Piperidin wurden mit einem Molekül Dichloracetal — 100 gr Piperidin entsprachen dann 55 gr Dichloracetal — zunächst 3 Stunden lang, im Schiessofen auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Der zuerst wasserhelle Inhalt war dunkelgelb, ölig und von abgeschiedenem salzsauren Piperidin teilweise fest geworden. Es hatten sich 4,5 gr von letzterem abgeschieden.

Da diese Menge der erwarteten nicht entsprach, so wurde der abgesogene flüssige Teil noch einmal und zwar 6 Stunden auf 150° erhitzt. Der flüssige Teil war dunkelbraun geworden; es hatten sich weiterhin 6,8 gr salzsaures Piperidin abgeschieden.

Die Reaktion war noch nicht beendet, denn die Umsetzungsgleichung erfordert 12,99 gr salzs. Piperidin.

Bei einem erneuten Versuch wurden wieder 10 gr Dichloracetal und 18,1 gr Piperidin 8 Stunden lang auf 150° erhitzt. Die Menge des salzsauren Piperidins betrug jetzt 12,4 gr.

Die abgesogene ausgeätherte Flüssigkeit wurde direkt im Vakuum fraktioniert.

Nachdem unverändertes Piperidin bei 30° und Dichloracetal bei 80° unter 10 mm Druck übergegangen waren, destillierte zwischen 174 bis 186° ein dickes, gelbweisses Öl, welches in der Vorlage sofort fest wurde. Es schieden sich durchsichtige, grosse hexagonale Tafeln ab von schwach lauchartigem Geruch.

Dieselben lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht. Beim Erwärmen dieser Lösung tritt eine milchige Trübung auf, welche beim Abkühlen verschwindet. Die Base zeigt damit ein dem Coniin ähnliches Verhalten.

Ihre Löslichkeit ist in allen Lösungsmitteln, auch in verdünnten Säuren, eine sehr leichte.

Aus der salzsauren Lösung scheidet sich die Base — nach vorheriger Neutralisation — durch Ätzkali in langen, spitzen Nadeln wieder aus. In ganz reinem Zustande ist sie fast geruchlos.

Zur Elementaranalyse wurde der Körper wiederum fraktioniert. Bei 184 bis 186° unter 25 mm Druck geht im Vakuum die Base völlig farblos und unzersetzt über, bei einem Druck von 24 mm konstant bei 182°. An der Luft destilliert sie bei 313 bis 315° und einem Barometerstand von 776 mm unzersetzt und farblos, zuletzt nnter geringer Bräunung.

Die Elementaranalyse liefert nachstehende auf die Formel $(C_5H_{10}N)_2CH—CH(OC_2H_5)_2$ stimmende Ergebnisse:

I. 0,2186 gr Substanz ergaben 0,5393 CO_2 und 0,2291 H_2O.

II. 0,5221 gr Substanz lieferten bei 14° und 751 mm Barometerstand 45,8 ccm feuchten N.

Für $C_{16}H_{32}N_2O_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,60 %.	67,28 %.
H = 11,26 „	11,69 „
N = 9,85 „	10,20 „

Fehlingsche Lösung wurde von der Base erst beim Erhitzen, aber äusserst schwach, reduziert.

Ammoniakalische Silberlösung bräunt sich beim Erwärmen und scheidet nach einiger Zeit metallisches Silber ab. In der Kälte wird erst nach längerer Zeit Silber abgeschieden.

Der Reaktionsvorgang bei der Einwirkung von Piperidin auf Dichloracetal wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4\,C_5H_{10}NH + CHCl_2 - CH(OC_2H_5)_2 =$$
$$(C_5H_{10}N)_2CH.CH(O.C_2H_5)_2 + 2\,C_5H_{10}NH.HCl.$$

Das Platindoppelsalz des Dipiperidoacetals.

$$(CH(OC_2H_5)_2.CH(NC_5H_{10})_2)H_2PtCl_6.$$

Bringt man zu einer salzsauren Lösung des Dipiperidoacetal Platinchloridlösung, so krystallisiert nach einiger Zeit das Doppelsalz in grossen rhombischen, holoëdrischen, tafelförmigen Krystallen, deren Winkel 89′ 56″ anzeigt. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und schmelzen bei 214°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate, welche die angeführte Formel als richtig bestätigten.

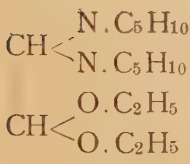
Analyse:

I. 0,2320 gr Substanz lieferten bei 18° und 749,5 mm Barometerstand 8,6 ccm feuchten N.

II. 0,2320 gr Substanz lieferten 0,0610 Pt.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,03 %.	4,22 %.
Pt = 28,02 „	27,67 „

Das Golddoppelsalz

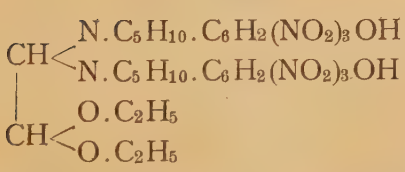


wird durch eine Lösung von Goldchlorid aus der wässrigen angesäuerten Lösung des Dipiperidoacetals als goldgelbes mikrokrystallinisches Pulver gefällt. Dasselbe löst sich ziemlich schwer in kaltem und heissem Wasser, leicht in verdünntem Alkohol. Smp. liegt bei 192°.

Die Analyse ergab aus 0,1666 gr Substanz 0,0674 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 40,82 %.	40,57 %.

Das Pikrat



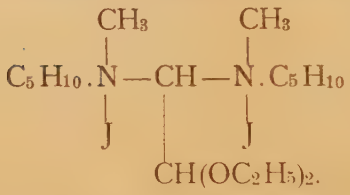
fällt durch kalt gesättigte Pikrinsäurelösung aus

wässriger Lösung der Base als gelber feinpulvriger Niederschlag, der ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und aus letzterem in glänzenden, citronengelben Krystallschuppen ausscheidet, welche bei 159° schmelzen.

Analyse: 0,1057 gr Substanz gaben bei 12° und 760 mm Barometerstand 13,6 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,00 %.	15,38 %.

Dipiperidoacetaljodmethylat.



Diese Verbindung bildet sich aus Jodmethyl und Dipiperidoacetal schon in der Kälte durch einfache Addition als ein weisses Pulver, welches aus konzentrierter, alkoholischer Lösung in weissen Blättchen sich abscheidet. In kaltem Wasser lösen sich diese ziemlich leicht. Sie schmelzen bei 174°.

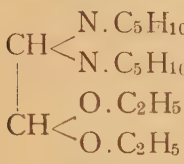
Eine Jodbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1910 gr Substanz gaben 0,1532 gr Ag J.

Für $C_{18}H_{38}N_2O_2(J.CH_3)_2$:

berechnet 43,57 % J, gefunden 43,50 % J.

Das Dipiperidoacetaljodäthylat



Smp. 215°

bildet sich gleichfalls direkt beim Zusammenbringen der Komponenten als grauweisses Pulver, dessen Lösungsverhältnisse denen des Jodmethylats vollständig gleichen.

Bei der Analyse lieferten

0,3759 gr Substanz = 0,2477 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
41,27 % J.	40,93 % J.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$CH(OC_2H_5)_2 . CH(N . C_5H_{10})_2 . 2HCl . 2HgCl_2$.

Eine gesättigte Quecksilberchloridlösung erzeugt in wässriger, mit HCl angesäuerter Lösung der Base einen weissen pulvrigen Niederschlag, der sich zu einer klebrigen Masse verdichtet und aus heissem Alkohol farblos auskrystallisiert. Smp. 171°.

Analyse.

I. Chlorbestimmung: 0,2590 gr Substanz lieferten 0,2442 AgCl.

II. Hg-Bestimmung: 0,1740 gr Substanz lieferten 0,1341 HgS = 0,1156 Hg.

Berechnet:	Gefunden:
23,73 % Cl.	23,52 % Cl.
44,43 „ Hg.	44,30 „ Hg.

Versuch der Darstellung des Dipiperidoacetaldehyds.

Dass sich aus Piperidoacetal $\begin{matrix} CH_2 . N . C_5H_{10} \\ | \\ CHO \end{matrix}$ bildet, geht aus der stark reduzierenden Wirkung gegen Fehlingsche Lösung hervor. Es gelang aber nicht, den Aldehyd zu isolieren.

Ich versuchte wiederholt, das Dipiperidoacetal durch Behandeln mit verdünnter oder konzentrierter Salz- und Schwefelsäure, teils unter gewöhnlichen Verhältnissen, teils im Rohr unter Druck, in den zugehörigen Aldehyd überzuführen.

Unter keiner Bedingung gelang es, in dem Verhalten gegen Fehlingsche oder Silberlösung eine Aldehydbildung festzustellen.

Die Base ist so beständig, dass sie auch nach dem Erhitzen in stark saurer Lösung durch Ätzkali wieder unverändert ausgeschieden wird.

Weitere Versuche, den Aldehyd zu finden, wurden daher aufgegeben.

Es wurden also nicht nur nicht die Acetalgruppen abgespalten, sondern auch die beiden Piperidinreste blieben völlig intakt, was auffällig

erscheint, wenn man das Verhalten des unten beschriebenen Dipiperidylmethans in Betracht zieht, aus welchem die auch an dasselbe C-Atom gebundenen beiden Piperidinreste leicht durch Kochen mit verdünnten Säuren abgespalten werden können.

Über die Einwirkung von Piperidin auf Methylenchlorid.

Das bei der Einwirkung von Piperidin auf Methylenchlorid zu erwartende Dipiperidylmethan war auf anderem Wege von Ehrenberg[1] durch Wechselwirkung von Trioxymethylen und Piperidin dargestellt worden.

Ehrenberg erhielt ein Produkt von scharfem, pfefferartigem, spermaähnlichem Geruch, welches den Siedepunkt 230° haben und dadurch ausgezeichnet sein sollte, dass es durch verdünnte Säuren sofort in Trioxymethylen und Piperidin wieder zerlegt werde. Infolgedessen meinte Ehrenberg kein Platindoppelsalz aus seiner mit Salzsäure neutralisierten Base durch Platinchlorid fällen zu können, einen erhaltenen Niederschlag, nach einer Pt-Analyse als Piperidinplatinchlorid identifizieren, seiner Base somit einen leichten Zerfall zuschreiben zu müssen.

Ich stellte zunächst das Dipiperidylmethan aus Piperidin und Methylenchlorid vom Siedepunkt 41°

[1]) J. pr. Ch. 36, 127.

dar, indem 4 Mol. Piperidin mit 1 Mol. CH_2Cl_2 in ein Rohr eingeschlossen wurden. Hier schieden sich bereits in der Kälte lange weisse Nadeln von salzsaurem Piperidin ab. Der Inhalt des Rohrs war nach achtstündigem Erhitzen im Schiessofen auf 110° fest und von einem hellgelben ölartigen Körper durchtränkt. Letzteres wurde von dem abgeschiedenen salzsauren Piperidin abgesogen, ausgeäthert, zunächst über Kaliumcarbonat, dann über Natrium getrocknet und rectificiert. Die gereinigte Base wurde nach nochmaligem Stehen über Natrium wieder fraktioniert. Die beiden ersten Fraktionen bis 140° und von 140° bis 200° wurden verworfen und nur diejenige von 230° ab aufgefangen. Das Normalthermometer zeigte einen konstanten Siedepunkt bei 241° und 774 mm Barometerstand. Erst bei höherer Temperatur tritt Bräunung und Zersetzung ein.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CH_2Cl_2 + 4NH.C_5H_{10} = CH_2 < \begin{matrix} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{matrix} + 2N.C_5H_{11}.HCl.$$

Die von der Base ausgeführten Analysen lieferten folgende auf die Formel des Dipiperidylmethans stimmende Resultate:

I. 0,2892 gr Substanz lieferten 0,6330 CO_2 und 0,2707 H_2O.

II. 0,1325 gr Substanz gaben bei 17° und 754,5 mm Barometerstand 18 ccm feuchten N.

Berechnet für: $C_{11}H_{22}N_2$	Gefunden:
C = 72,47 %	72,17 %
H = 12,11 „	12,57 „
N = 15,42 „	15,66 „

Die erhaltene Base ist wasserhell, riecht scharf und pfefferartig. Ihre Lösung in Wasser erfolgt nur schwer, beim Erwärmen trübt sie sich. Mit verdünnter Sehwefelsäure gekocht, tritt der stechende Geruch nach Formaldehyd auf. Doch scheidet sich nach Zusatz von Natronlauge noch ein Teil der Base wieder in öligen Tropfen ab. Diese Zersetzung durch Kochen mit Säuren scheint demnach immerhin allmählich vor sich zu gehen. In der Kälte wurde sie überhaupt nicht beobachtet.

Um den Grad der Zersetzung festzustellen, machte ich den Versuch, einen Teil der Base eine Zeit lang mit verdünnten Säuren zu kochen, den entwickelten Formaldehyd in Wasser aufzufangen und zu bestimmen.

Es wurden 2,1 gr der Base fünf viertel Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Der aufgefangene Aldehyd wurde zu 0,33 gr gefunden — berechnet 0,346 — also waren 95 % der Base zersetzt.

Um zu ermitteln, ob die Zersetzung der Base in kürzerer Zeit eine ebensolche sei, wurden 2,2 gr derselben mit einem Überschuss verdünnter Schwefelsäure 15 Minuten gekocht, das entwickelte Formaldehyd in Wasser aufgefangen und auf 200 ccm aufgefüllt.

Von dieser Lösung wurden zweimal je 50 ccm mit 30 ccm Normal-Ammoniak 20 Stunden fest verschlossen stehen gelassen. 50 ccm wurden sofort zurücktitriert. Als Indikator diente Lakmustinktur.[1] Die Umsetzung erfolgt bekanntlich so:

$$6\,HCHO + 4\,H_3N = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O.$$

Der Überschuss von Ammoniak wird mit Normal-Schwefelsäure zurücktitriert. Aus den verbrauchten Mengen Ammoniak berechnen sich die Werte für Formaldehyd:

2,2 gr Base liefern bei der Zersetzung durch Schwefelsäure 0,362 gr Aldehyd, welche zur Überführung in Hexamethylentetramin 0,136 gr Ammoniak erfordern.

30 ccm Normal-Ammoniak enthalten 0,255 gr NH_3. Beim Zurücktitrieren gebraucht 15,4 ccm Normal-H_2SO_4, entsprechend 0,7538 gr H_2SO_4, entsprechend 0,1307 gr NH_3.

Für die Formaldehydbestimmung also verbraucht $0{,}255 - 0{,}1307 = 0{,}1243$ gr NH_3.

Da nun $4\,NH_3$ $6\,HCHO$ entsprechen, d. h. $68\,NH_3$ $180\,CH_2O$, so sind 0,1243 gr $NH_3 = 0{,}328$ gr CH_2O oder gleich 1,9 gr der Base. Das heisst, die Zersetzung betrug 86 % nach einer viertel Stunde.

Die beiden Mengen, welche mit Ammoniak 20 Stunden gestanden hatten, gaben genau dasselbe Resultat bei der Titration.

Ist die Zersetzung der Base beim Kochen mit

---

[1]) Seyler, Ber. 16, 1333; 22, 1565, 1929,

verdünnter Schwefelsäure nach 15 Minuten noch keine vollständige und ist die Base aus Methylenchlorid identisch mit derjenigen aus Trioxymethylen und Piperidin, so wird auch hier in der Kälte nicht sofort eine Spaltung in die Komponenten bewirkt werden, wie Ehrenberg das behauptet.

Wir haben nun, um uns von der Identität der beiden Basen zu überzeugen, auch die Ehrenbergsche Base dargestellt.

Piperidin — 51 gr — und Trioxymethylen — 9 gr — wurden im Fraktionskolben erhitzt. Zunächst ging etwas Piperidin über. Trioxymethylen löste sich in der Flüssigkeit. Es schied sich Wasser ab, welches mit Pideridin überdestillierte. Der Siedepunkt steigt bis 241°. Hier ist er konstant. Ehrenberg giebt als Siedepunkt 230° an. Der Kolbeninhalt bräunt sich zuletzt und das Thermometer steigt höher. Die gewonnene Base wurde mit Äther gemischt mit Kaliumcarbonat, dann mit Na getrocknet, rectificiert und nach nochmaligem Stehen über Na wieder fraktioniert. Das Normal-Thermometer zeigte einen konstanten Siedepunkt bei 241° und 776 mm Barometerstand.

Die Base zeigt einen scharfen, pfefferartigen, spermaähnlichen Geruch.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat, welches die Formel $C_{11}H_{22}N_2$ bestätigt:

I. 0,2877 gr Substanz gaben 0,3220 H_2O und 0,7620 CO_2.

II. 0,2765 gr gaben 37,2 ccm N bei 741,5 mm Barometerstand und 10°.

Berechnet:	Gefunden:
72,47 % C.	72,23 % C.
12,11 „ H.	12,46 „ H.
15,42 „ N.	15,71 „ N.

Auch von dieser Base wurde durch Kochen mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure die Aldehydbildung nachgewiesen. Die wässrige Lösung des Aldehyds reduzierte ammoniakalische Silberlösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell unter Bräunung.

Die beiden Basen sind somit identisch. Ich habe nun zunächst einige Doppelsalze von beiden Basen dargestellt, das Platinsalz, das Goldsalz und das Pikrat.

Das Platindoppelsalz des Dipiperidylmethan

$$CH_2 < \begin{matrix} N = C_5H_{10}.HCl \\ N = C_5H_{10}.HCl \end{matrix} > PtCl_4$$

krystallisiert aus der unter Abkühlen angesäuerten Lösung der Base in grossen rhombischen Krystallen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 200° schmelzen.

Eine Pt-Bestimmung ergab:

0,3033 gr Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0996 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
33,09 % Pt.	32,83 % Pt.

Piperidinplatin verlangt 33,60 % Pt.

Das Golddoppelsalz

$$CH_2 \begin{cases} N = C_5H_{10} . HCl . AuCl_3 \\ N = C_5H_{10} . HCl . AuCl_3 \end{cases}$$

fällt aus schwach saurer Lösung der Base durch Goldchloridlösung als goldgelbes Pulver. Dasselbe zersetzt sich leicht, muss sofort abgesogen und auf einer Thonplatte getrocknet werden. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 210°, jedoch sintert das Salz über 200° zusammen. Der Schmelzpunkt ist unscharf.

Bei der Goldbestimmung lieferten 0,3435 gr Substanz 0,1570 gr Au.

Berechnet:	Gefunden:
45,50 % Au.	45,70 % Au.

Piperidingold verlangt 46,22 % Au.

Das Pikrat

$$CH_2 \begin{cases} N = C_5H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3OH \\ N = C_5H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3OH \end{cases}$$

fällt aus der angesäuerten Base durch kalte gesättigte Pikrinsäurelösung in glänzenden hellgelben Krystallschuppen, welche ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Sie schmelzen bei 94°.

Da eine Stickstoffbestimmung kein genaues Resultat resp. keine Entscheidung darüber geben

kann, ob der vorliegende Körper nicht pikrinsaures Piperidin sei, welches 17,83 % N enthält, die Base dagegen 17,50 % N, so wurde eine C-Bestimmung gemacht.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Berechnet:	Gefunden:
43,12 % C.	43,57 % C.
4,45 „ H.	4,62 „ H.

0,1400 gr Substanz gaben 0,2237 CO_2 und 0,0582 H_2O.

Piperidinpikrat verlangt 42,03 % C.

Die Platin- und Goldsalze, sowie die Pikrate der beiden Basen waren unter einander ganz identisch. Sie zeigen allerdings gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie die Piperidin-Verbindungen und differieren auch in den Schmelzpunkten nicht erheblich von diesen. Jedoch liegt der Schmelzpunkt des Pikrats viel niedriger, als der des Piperidinpikrats und auch die Krystallform ist hier verschieden.

Was Ehrenberg, Journ. pr. Chem. 36, 127, für Piperidinplatinchlorid hält, kann ebenso gut das Platinsalz des Dipiperidylmethans gewesen sein, denn seine Pt-Bestimmung — gefunden 33,28 % Pt — passt fast noch besser auf dieses, für das sich 33,09 % berechnen, als auf Piperidinplatin — 33,60 % Pt —. Goldsalz und Pikrat hat er leider nicht dargestellt.

Zusammenstellung:

Piperidin Sdp. 105°.	Dipiperidylmethan aus Trioxymethylen Sdp. 241°.	Dipiperidylmethan aus Methylenchlorid Sdp. 241°.
$C_5H_{10}NH.HCl$ $C_5H_{10}NH.HCl > PtCl_4$ Smp. 198—200° unter Zersetzung leicht löslich in Wasser.	$CH_2 < N=C_5H_{10} > H_2PtCl_6$ Smp. 200° ohne Zersetzung, sofort in Wasser löslich.	
$C_5H_{10}NH.HCl.AuCl_3$ Smp. 204—206° kleine Krystalle.	$CH_2 < N=C_5H_{10}.HCl.AuCl_3$ $N=C_5H_{10}.HCl.AuCl_3$ Smp. 210° goldgelbes Pulver.	
$C_5H_{10}.NH.C_6H_2.(NO_2)_3OH$ Smp. 146° seidengl. feine Nadeln.	$CH_2 < N=C_5H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$ $N=C_5H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$ Smp. 94°. Krystallschuppen.	

Der entscheidende Beweis, dass wirklich Salze des Dipiperidylmethans vorlagen, wurde dadurch erbracht, dass alle drei Salze beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt werden und bei der Destillation damit Formaldehyd lieferten, der an seiner Reaktion gegen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung erkannt wurde. Es wurden dabei getrennt die Salze der Base aus Trioxymethylen und der aus Methylenchlorid behandelt. Beide verhielten sich gleich.

Über die Einwirkung von Piperidin auf Acetonchlorid.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + (NH.C_5H_{10})_4 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C < \begin{array}{l} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{array} \\ | \\ CH_3) \end{array} +$$

$$2\,(NH.C_5H_{10}.$$

Acetonchlorid — 10 gr — wurden mit 4 Molekülen Piperidin — 30 gr — 24 Stunden lang im Schiessofen auf 220° erhitzt. Es zeigte sich eine blättrig krystallinische Abscheidung von salzsaurem Piperidin neben einem dunkelgelben bis braunen dickflüssigen Öl von Coniin ähnlichem Geruch. Die Menge des abgeschiedenen Piperidin betrug 19,6 gr, berechnet 21,4.

Die abgesogene, ausgeätherte und getrocknete Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert. Ich erzielte zuerst vier Fraktionen, bei 16 mm Druck:

I. 60—85° wenig und hell.

II. 85—120° Haupttéil des dünnflüssigen Destillats.

III. 210—306° dickflüssig, fluoreszierend.

IV. Bis 350° dunkelgelb bis braun.

Da konstante Siedepunkte nicht erlangt werden konnten, destillierte ich wiederum und fing sechs Fraktionen auf:

I. bis 80°. II. 80—95°. III. 95—160°.

IV. 160—200°. V. 260—290°. VI. bis 350°.

Da auch jetzt konstante Siedepunkte nicht zu erlangen waren, behandelte ich, um die gesuchte tertiäre Base zu finden, sämtliche Fraktionen über 80° mit einem gleichen Volumen verdünnter Natronlauge und einem Überschuss von Benzolsulfochlorid, extrahierte mit Äther, in welchem die eventuelle tertiäre Base, Benzolsulfochlorid und Benzolsulfopiperidid, übergingen.

Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die von letzterer aufgenommene tertiäre Base mit Ätzkali abgeschieden. Nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges hinterblieb eine hellgelbe dickliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten verharzt.

Es wurde nun versucht, Platindoppelsalze der Base zu gewinnen.

Diejenigen der ersten drei Fraktionen gaben rotgelbe Krystallbüschel, welche bei 210° schmolzen. Die Platinbestimmungen ergaben 32,70 %, 32,73 % und 32,96 % Pt.

Piperidinplatinchlorid hat nun 33,50 % Pt. Das Platindoppelsalz der gesuchten tertiären Base aber 38,70 %. Es war somit ziemlich sicher, dass eine Rückbildung von Piperidin stattgefunden habe.

Das Platindoppelsalz desjenigen Körpers, welches sich aus der Base durch Abspaltung eines Piperidinrestes hätte bilden können, nämlich aus

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C.N.C_5H_{10}. \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Das $(C_8H_{15}N)_2H_2PtCl_6$ enthält 29,04 % Pt, kann also auch nicht vorliegen.

Die drei höheren Fraktionen wurden ebenfalls der Reihe nach mit HCl und Platinchloridlösung versetzt. Es entstanden dunkelrotbraune pulvrige Niederschläge, welche in keiner Weise zur Krystallisation zu bringen waren.

Mit HCl angesäuert und über Ätzkali aufgestellt, trocknete die Flüssigkeit harzig ein.

Ein anderer Versuch, die Base mit Wasserdampf abzutreiben, misslang ebenfalls. Es ging zuerst reines Piperidin über, dann ein gelbliches harziges Öl von scharfem Geruch. Dasselbe gab mit HCl und Platinchloridlösung keinen krystallinischen Niederschlag. Nach längerer Zeit fiel ein dunkelrotbraunes Pulver aus.

Da beim Öffnen der Röhre unter starkem Druck ein Gas entwich, welches sich eventuell

aus der Base durch Zersetzung hätte bilden können und Allen sein konnte, so wurde dasselbe unter Wasser aufgefangen, in einer Retorte gesammelt und bromiert. Eine Reaktion konnte indessen nicht beobachtet werden, auch nicht nach mehreren Tagen.

Somit scheinen zwei Piperidinreste an einem mittelständigen C-Atom nicht sich anlagern zu können, vielmehr komplicierte Zersetzungen einzutreten.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdocent Dr. Stoermer, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung während meiner Arbeit.